

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057171

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

C09D 5/38

C09D 11/02

(21)Application number : 04-209079

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 05.08.1992

(72)Inventor : SETOGUCHI SHUNICHI
KATO SEIZO
MATSUFUJI TAKASHI

(54) ALUMINUM PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an aluminum pigment excellent in retention of color tone, water resistance, and storage stability.

CONSTITUTION: A water-base aluminum pigment is prepd. by coating the surfaces of aluminum flakes with a molybdic acid film in an amt. (in terms of No) of 0.1-10wt.% of aluminum and by depositing at least one compd. selected from a water-insol. metal molybdate and vanadium pentaoxide in an amt. of 0.1-10wt.% of aluminum on the surface of the molybdic acid film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3200473

[Date of registration]

15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57171

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/64	P B L	6904-4 J		
C 0 9 D 5/38	P R F	7211-4 J		
11/02	P T F	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-209079	(71)出願人	000222093 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号
(22)出願日	平成4年(1992)8月5日	(72)発明者	瀬戸口 俊一 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
		(72)発明者	加藤 晴三 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
		(72)発明者	松藤 ▲隆▼ 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 アルミニウム顔料

(57)【要約】

【構成】 アルミニウムフレーク表面がアルミニウムに対してMo金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜で被覆された水性アルミニウム顔料を開示する。モリブデン酸被膜の表面上にさらにアルミニウムに対して0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩、五酸化バナジウムから選ばれた少なくとも一種が付着した粒子構造を有するものも本発明に包含される。

【効果】 本発明のモリブデン酸被膜を有するアルミニウム顔料は、色調の低下が少なく、耐水性に優れ且つ貯蔵安定性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムフレーク表面がアルミニウムに対してM○金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜で被覆した粒子構造を有する水性アルミニウム顔料。

【請求項2】 アルミニウムフレーク表面がアルミニウムに対してM○金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜で被覆され、さらにその被膜表面にアルミニウムに対して0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩、五酸化バナジウムから選ばれた少なくとも一種が付着した粒子構造を有する水性アルミニウム顔料。

【請求項3】 揮発性成分としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有する請求項1または2のペースト状水性アルミニウム顔料。

【請求項4】 アルミニウムフレークをモリブデン酸アンモニウムを含むアルカリ性水溶液中で反応させることにより、アルミニウムに対してM○金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜を形成することを特徴とする水性アルミニウム顔料の製造方法。

【請求項5】 アルミニウムフレークをモリブデン酸アンモニウムを含むアルカリ性水溶液中で反応させることにより、アルミニウムに対してM○金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜を形成した後、アルミニウムに対して0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムと共に混練処理することを特徴とする水性アルミニウム顔料の製造方法。

【請求項6】 請求項1または2の水性アルミニウム顔料を配合する水性メタリック塗料またはインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車の車体塗装などの水性塗料や水性インキ等に配合して使用されるアルミニウム顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】 水性メタリック塗料に配合されるアルミニウム顔料に関しては、多くの技術が公知である。しかしながら、自動車の車体塗装に使用される水性塗料用に使用可能なアルミニウム顔料を得る技術としては、僅かに特公平1-54386号、特開昭59-74201号、特公昭60-8057号が知られているに過ぎない。

【0003】 特公平1-54386号は、クロム酸処理に関する。この処理によると、水性塗料中での安定性が良く水素ガスの発生を抑止することができ、また色調も優れた顔料が得られる。しかしながら、粒度の細かいアルミニウムフレークは処理する際に溶解してしまうため、 $D_{50} < 2.0 \mu m$ 程度の粒度の細かいアルミニウム顔料を製造し難いし、また六価クロム化合物を使うため劣

働衛生上、環境上の問題があり使用が限定されている。

【0004】 特開昭59-74201号は、バナジン酸アンモニウム処理に関する。この処理によりガス発生を抑止すると、被膜が厚くなり色調の低下を生ずるため使用が限定されている。

【0005】 また、特公昭60-8057号はリン酸のラウリルアルコール等とのエステルによる処理に関する。この処理によるとガス発生を抑止、色調は良好であるが、被膜表面のラウリル基により塗膜物性に致命的な欠陥を生じ、自動車塗装では一般的な2C1Bもしくは2C2B塗装においてベースメタリック塗膜とトップコート塗膜間の密着性が全くない。

【0006】

【問題を解決するための手段】 以上のように、色調、塗料安定性、塗膜物性共に優れた自動車塗装用の水性アルミニウム顔料を与える従来技術は知られていなかった。そこで、本発明の目的は、色調、塗料安定性、塗膜物性共に優れた自動車塗装用水性メタリック塗料に使用可能なアルミニウム顔料を提供することにある。

【0007】 本発明のアルミニウム顔料の製造方法は、アルミニウムフレークをモリブデン酸アンモニウムを含むアルカリ性水溶液で反応させることにより、アルミニウムに対してM○金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜を形成することである（以下、第一次処理と呼ぶ）。

【0008】 アルミニウムフレークとしては、色調の優れた、つまり金属光沢感に富む平均粒径（ D_{50} ）が1～50 μm 程度、好ましくは10～30 μm 程度のものが適用可能である。このようなフレークは、ボールミルやアトライターミルの中で粉碎媒体の存在下粉碎助剤を用いて粉碎もしくは摩砕することにより作られる。粉碎助剤としては、通常オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミスチン酸などの高級脂肪酸のほか、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコールが使用される。

【0009】 使用するアルミニウムフレークは、処理液に湿潤し易いように予め後記の水溶性溶剤に分散させておくことが望ましい。粉碎媒体が処理液と相溶性がない場合には、予め水溶性溶剤に置換して置く方がよい。

【0010】 モリブデン酸アンモニウムは、オルト体、メタ体、パラ体のいずれも使用可能である。アルカリ金属塩は水に易溶性であるが、アルカリ性が強すぎてアルミニウムの処理には適さないようである。また、アルカリ金属が被膜内に残留するとメタリック塗膜物性に悪影響を与える恐れがある。処理液の調製には、モリブデン酸アンモニウムを水と水溶性溶剤の混合液に数%以下の濃度になるように溶解させるのが良い。水溶性溶剤は、当然のことながら水相と混和するから、アルミニウムフレークとモリブデン酸アンモニウムとの接触を実現させる上で不可欠である。

【0011】使用可能な水溶性溶剤としては、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、イソプロピルアルコールなどが使用し得る。

【0012】上記アルミニウムフレークを処理液に接触させるとき、処理液はアルカリ性であることが重要である。通常処理液のpHは7~10、好ましくは7.5~9.5、さらに好ましくは8~9である。pHが7未満では、アルミニウムフレーク表面に吸着した脂肪酸などの存在によるためかアルミニウムとの反応が遅々として進まず（無論、不動態領域を外れた酸性ではアルミニウムが溶解してしまう）、一方、pHが10を越えると急激な反応が起こり色調の優れたアルミニウム顔料は決して得られない。

【0013】反応は、反応系から水と未反応物を除去することによって完了する。反応完了後、洗浄濾過して上記水溶性溶剤などに分散させれば安定に貯蔵することができる。

【0014】生成したモリブデン酸被膜は、アルミニウムに対してMo金属換算量で0.1~10重量%の範囲内にある。下限値未満では、ガス発生を抑止するには不十分であり、一方上限値を越えると被膜が厚くなりすぎるため色調が逆に悪くなる。好ましい範囲は0.1~3重量%である。

【0015】こうして得られた第一次処理アルミニウム顔料でも本発明の目的は満足に達成する（後述の実施例参照）が、本発明の目的は次の第二次処理を行うことによりさらに確実に達成される。

【0016】第二次処理では、上記第一次処理アルミニウム顔料をアルミニウムに対して0.1~10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムと共に混練処理するものである。

【0017】第一次処理アルミニウム顔料が水を含んでいる場合は、これを上記水溶性溶剤に置換してから第二次処理の原料アルミニウム顔料とするのが良い。

【0018】水に不溶性のモリブデン酸の金属塩としては、亜鉛（塩基性）塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩などが使用し得る。五酸化バナジウムも適当である。これらは、粉末状物質であり、原料アルミニウム顔料と共に上記水溶性溶剤中に分散し、混練操作によって原料アルミニウム顔料のモリブデン酸被膜の表面に付着する。その量は、アルミニウムに対して0.1~10重量%の範囲が適当である。なお、上記粉末状物質は完全に付着していなくとも、水性アルミニウム顔料、水性メタリック塗料に混入する際に何ら問題はない。

【0019】このようにして得られた第二次処理アルミニウム顔料は、アルミニウムフレーク表面がアルミニウ

ムに対してMo金属換算量で0.1~10重量%のモリブデン酸被膜で被覆され、さらにその被膜表面にアルミニウムに対して0.1~10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩、五酸化バナジウムから選ばれた少なくとも一種が付着した粒子構造を有する。

【0020】

【効果】本発明のアルミニウム顔料は、モリブデン酸アンモニウムのアルカリ性水溶液中で表面処理するため、反応が徐々に進行し個々のアルミニウムフレークの表面に色調の低下が少なく且つ耐水性の優れたモリブデン酸の化成被膜を良好に形成することができる。さらに水不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムを混練操作で付着させると、耐水性がより優れたものとなり、従来にない貯蔵安定性に優れた水性アルミニウム顔料が得られる。しかも、表面処理によって塗膜物性の低下がないため、本発明の水性アルミニウム顔料は自動車の車体塗装用水性塗料にも好適に使用できる。

【0021】無論、モリブデン酸被膜を主体とするため環境上の問題がないという利点を有する。

20 【0022】

【実施例】

実施例1~2

容量3リットルのビーカーに、アルミニウムフレーク（東洋アルミKK製アルペースト7670NS、D₅₀=15μm）をアルミニウム分が200gになるように秤取りし、これに1リットルのプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して400rpmで撹拌しながらアルミニウムフレークを分散させ、全体を冷却して液温18℃とした。それから、予め200mlの脱イオン水に所定量のパラモリブデン酸アンモニウム（NH₄）₆Mo₇O₂₄・4H₂Oを溶解させた反応液を徐々に添加し、400~450rpmで撹拌を続けながら所定のpHで、液温15~20℃で1時間反応させた。パラモリブデン酸アンモニウムの使用量及び処理液のpHは表1に示す通りである。

【0023】それから、脱イオン水で3回デカンテーションを繰り返し、NH₄イオンと未反応のパラモリブデン酸アンモニウムを溶出してから、ガラスフィルターを用いて吸引濾過した。続いてフィルタ上のアルミニウムフレークを上記プロピレングリコールモノメチルエーテルで3回洗浄して完全に水を除去してから最後に吸引濾過して第一次処理アルミニウム顔料を得た。

【0024】実施例3~10及び比較例1~2

実施例1~2で得られた第一次処理アルミニウム顔料（アルミニウム分200g）をプロピレングリコールモノメチルエーテル108gに再分散させてからニーダーミキサー内に移し、所定量の第二次処理剤を加えて30分間混練処理した。使用した第二次処理剤は表1に示す通りである。

50 【0025】比較例1として、市販のクロム酸処理アル

ミニウム顔料（ドイツエッカルトヴェルク社製STAPA HY DROLUX 400, $D_{50}=23\mu\text{m}$ ）を使用した。

*ルコールに置換したものを使用した。

【0027】

【0026】比較例2として、無処理の7670NSの

【表1】

配合溶剤を水性塗料に分散させるためにイソプロピルア *

表 1

	第一次処理		第二次処理	
	パラモリブデン酸 アンモン (wt%)	pH	処理剤	使用量 (wt%)
実施例 1	2.5	8.3	—	—
実施例 2	5.0	8.9	—	—
実施例 3	2.5	8.3	Mo-Ca [*]	5.0
実施例 4	5.0	8.9	Mo-Ca [*]	5.0
実施例 5	2.5	8.3	Mo-Zn [*]	5.0
実施例 6	5.0	8.9	Mo-Zn [*]	5.0
実施例 7	2.5	8.3	LF MC400WR ^{**}	5.0
実施例 8	2.5	8.3	Mo-Ba [*]	5.0
実施例 9	2.5	8.3	Mo-Sr [*]	5.0
実施例 10	2.5	8.3	V ₂ O ₅	5.0
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	—	—	—	—

* Mo-Ca, Mo-Zn, Mo-Ba, Mo-Srはそれぞれモリブデン酸のカルシウム塩、亜鉛塩、バリウム塩、ストロンチウム塩である。

** 菊地色素工業社製のモリブデン酸の亜鉛塩・カルシウム塩である。

【0028】試験

※ム顔料の塗料安定性及び塗膜物性について試験した。

実施例1～10及び比較例1～2で得られたアルミニウム※

【0029】

水性メタリックベース塗料の組成

水溶性アクリル樹脂（三井東圧社製 アルマテックスWA 911）	28.16 g
トリエタノールアミン	1.14 g
脱イオン水	44.8 g
メラミン樹脂（三井東圧社製 サイメル 350）	4.4 g
イソプロピルアルコール	3.0 g
透明酸化鉄（ドイツBASF社製 SICOTRANS RED L2175D）	5.0 g
アルミニウム顔料（アルミニウム分）	3.0 g

油性クリヤー塗料の組成

アクリル樹脂（三井東圧社製 アルマテックス 110）	140.0 g
メラミン樹脂（三井東圧社製 ユーバン 20SE60）	50.0 g
ソルベッソ 100	60.0 g

塗装方法

米国 SPRAYMATION社製自動エアークラッシュ塗装パネル作製装置 3

10741 型に、岩田塗装機工業社製 SA-71 スプレーガ 50

ンを使用して、予め一次防錆塗料を電着塗装してある鋼

板に、上記組成の各塗料を順次塗装して試験片を作製し

た。塗装方法は、先ず最初に水性メタリックベース塗料

を乾燥膜厚 $13\mu\text{m}$ となるよう塗装し、一度 90°C のエアーオープン中で10分間予備乾燥を行い、その上に油性クリアー塗料を乾燥膜厚 $40\mu\text{m}$ となるよう塗布した後、 140°C のエアーオープン中で30分間硬化させたものを試験片とした(2C2B法)。

【0030】塗料安定性

水性メタリックベース塗料80gをフラスコに採取し、 50°C に調整した湯煎器内で7日まで水素ガス累積発生量を観察した。ガス発生量が少ないほど塗料安定性がよいことを示す。ただし、比較例2では1日後に観察した。

【0031】塗膜物性

*

表 2

	塗料安定性	塗 膜 物 性			
	ガス量 (ml)	前		後	
		IV	密着性	IV	密着性
実施例 1	3.0	202	5B	205	4B
実施例 2	2.0	195	5B	196	4B
実施例 3	0.5	197	5B	198	5B
実施例 4	0.0	185	5B	185	5B
実施例 5	0.5	195	5B	195	5B
実施例 6	0.0	187	5B	186	5B
実施例 7	0.5	198	5B	199	5B
実施例 8	0.5	198	5B	198	4B
実施例 9	0.5	190	5B	192	4B
実施例 10	0.5	195	5B	195	4B
比較例 1	1.0	193	4B	195	3B
比較例 2	>20	305	5B	282	5B

【0035】ICP分析による金属分(重量%)の定量

アルミニウム顔料をアセトンで洗浄してパウダー化し、さらに念のため 250°C で15分間乾燥して供試した。

【0036】結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

表 3

	Al	Mo	Ca	Zn
実施例 1	98.932	0.632	0.000	0.000
実施例 4	96.433	1.702	1.333	0.000
実施例 7	96.734	0.814	1.625	0.421

Al = 100% - 総金属 (Mo, Zn, Ca, V, Fe, Si, Cu, Ti 等) %

* 50°C 、98%以上で10日前後の色調、密着性の変化を測定した。関西ペイント社製測色機 アルコーブ LMR-100型を用いてメタリック塗膜の色調(金属光沢IV値)を評価した。IV値は、比較例2のブランクに比して高目に安定していることが望ましい。

【0032】密着性の判定基準はASTM D3359

B法にて実行し、6段階評価した。一般的評価では3B以上が合格になる。

【0033】結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

【手続補正書】

【提出日】平成5年8月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 アルミニウムフレーク表面がアルミニウムに対してMo金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜で被覆され、さらにその被膜表面にアルミニウムに対して金属換算量で0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩、五酸化バナジウムから選ばれた少なくとも一種が付着した粒子構造を有する水性アルミニウム顔料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 アルミニウムフレークをモリブデン酸アンモニウムを含むアルカリ性水溶液中で反応させることにより、アルミニウムに対してMo金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜を形成した後、アルミニウムに対して金属換算量で0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムと共に混練処理することを特徴とする水性アルミニウム顔料の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】使用可能な水溶性溶剤としては、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、イソプロピルアルコールなどが使用し得る。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】上記アルミニウムフレークを処理液に接触させるとき、処理液はアルカリ性であることが重要である。通常処理液のpHは7～10、好ましくは7.5～9.5、さらに好ましくは8～9、最も好ましくは8.3～8.9である。pHが7未満では、アルミニウムフレーク表面に吸着した脂肪酸などの存在によるためかアルミニウムとの反応が遅々として進まず（無論、不動態

領域を外れた酸性ではアルミニウムが溶解してしまう）、一方、pHが10を越えると急激な反応が起こり色調の優れたアルミニウム顔料は決して得られない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】第二次処理では、上記第一次処理アルミニウム顔料をアルミニウムに対して金属換算量で0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムと共に混練処理するものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】水に不溶性のモリブデン酸の金属塩としては、亜鉛（塩基性）塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩などが使用し得る。五酸化バナジウムも適当である。これらは、通常平均粒径が約1～10μmの粉末状物質であり、少量の水溶性溶剤に分散後使用される。第二次処理剤を第一次処理アルミニウム顔料と共に上記水溶性溶剤中に分散し、混練すると、第二次処理剤がアルミニウム顔料のモリブデン酸被膜の表面に付着する。その使用量は、アルミニウムに対して金属換算量で0.1～10重量%の範囲、1～8重量%の範囲が適当である。0.1重量%未満では第一次処理アルミニウム顔料とほぼ同様な結果しか与えられず、一方10重量%を越えると付着粒子が過多となり、色調が悪くなる。なお、第二次処理に使用した上記粉末状物質はそのすべてが第一次処理アルミニウム顔料の表面に付着する訳ではない。付着しなかった粉末状物質は分離除去することもできるが、それ自体水性塗料中で安定な物質であり、また塗膜への悪影響もないため水性塗料の調製の際に混入しても何ら問題はない。粉末状物質の付着割合を増加させたい場合には、第一次処理アルミニウム顔料を、例えば洗浄濾過する際にリン酸アンモニウムの水溶液やオルトリン酸の低級アルキルエステルのアルコール溶液と接触させると良い。第一次処理アルミニウム顔料表面に吸着した磷酸基（-P-OH-）が第二次処理剤の付着性を向上させるものと推定される。逆に、第二次処理剤の表面を予め磷酸基（-P-OH-）で修飾しておいてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】このようにして得られた第二次処理アルミニウム顔料は、アルミニウムフレーク表面がアルミニウムに対してM_o金属換算量で0.1～10重量%のモリブデン酸被膜で被覆され、さらにその被膜表面にアルミニウムに対して金属換算量で0.1～10重量%の水に不溶性のモリブデン酸の金属塩、五酸化バナジウムから選ばれた少なくとも一種が付着した粒子構造を有する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【効果】本発明のアルミニウム顔料は、モリブデン酸アンモニウムのアルカリ性水溶液中で表面処理するため、反応が徐々に進行し個々のアルミニウムフレークの表面に色調の低下が少なく且つ耐水性の優れたモリブデン酸の化成被膜を良好に形成することができる。さらに水不溶性のモリブデン酸の金属塩及び／又は五酸化バナジウムを混練操作で付着させると、耐水性がより優れたものとなり、これを使用することにより従来にない貯蔵安定性に優れた水性塗料を与え得る。しかも、表面処理によって塗膜物性の低下がないため、本発明の水性アルミニウム顔料は自動車の車体塗装用水性塗料にも好適に使用できる。水性樹脂の形態としては、水溶性型、水分散型、エマルジョン型の3つに分類され、また水性樹脂の種類としてはアクリル樹脂+メラミン樹脂、ポリエステル樹脂+メラミン樹脂、ウレタン樹脂、CAB樹脂等が例示できる。これらのいずれにも本発明のアルミニウム顔料は適用できる。勿論、塗装方法も何ら拘束されることなく、エアスプレー、エアレススプレー、ローラーコーティング法など公知の塗装方法を使用できる。本発明のアルミニウム顔料は溶剤系塗料にも適用できる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】実施例3～10及び比較例1～2

実施例1～2で得られた第一次処理アルミニウム顔料（アルミニウム分200g）をプロピレングリコールモノメチルエーテル108gに再分散させてからニーダーミキサー内に移し、少量のプロピレングリコールモノメチルエーテルに分散させた所定量の第二次処理剤を加えて30分間混練処理した。使用した第二次処理剤は表1に示す通りである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】比較例2として、無処理の7670NSの配合溶剤を水性塗料に分散させるためにイソプロピルアルコールに置換したものを使用した。比較例3として、実施例1の1リットルのプロピレングリコールモノメチルエーテルを酢酸（濃度190ppm）を含有する1リットルのプロピレングリコールモノプロピルエーテルで置換してアルミニウムとモリブデンとの反応をpH5.8で反応させる以外は実施例1と同様にして処理したアルミニウム顔料を使用した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【表1】

表 1

	第一次処理		第二次処理	
	パラモリブデン酸 アンモン (wt%)	pH	処理剤	使用量 (wt%)
実施例 1	2.5	8.3	—	—
実施例 2	5.0	8.9	—	—
実施例 3	2.5	8.3	Mo-Ca [*]	5.0
実施例 4	5.0	8.9	Mo-Ca [*]	5.0
実施例 5	2.5	8.3	Mo-Zn [*]	5.0
実施例 6	5.0	8.9	Mo-Zn [*]	5.0
実施例 7	2.5	8.3	LF MC400WR ^{**}	5.0
実施例 8	2.5	8.3	Mo-Ba [*]	5.0
実施例 9	2.5	8.3	Mo-Sr [*]	5.0
実施例 10	2.5	8.3	V ₂ O ₅	5.0
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	—	—	—	—
比較例 3	2.5	5.8	—	—

* Mo-Ca, Mo-Zn, Mo-Ba, Mo-Srはそれぞれモリブデン酸のカルシウム塩、亜鉛塩、バリウム塩、ストロンチウム塩である。

** 菊地色素工業社製のモリブデン酸の亜鉛塩・カルシウム塩である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

*【補正方法】変更

【補正内容】

*【0029】

水性メタリックベース塗料の組成

水溶性アクリル樹脂（三井東圧社製 アルマテックスWA 911） 28.16 g

トリエチルアミン 1.14 g

脱イオン水 44.8 g

メラミン樹脂（三井サイアナミド製 サイメル 350） 4.4 g

イソプロピルアルコール 3.0 g

透明酸化鉄（ドイツBASF社製 SICOTRANS RED L2175D） 5.0 g

アルミニウム顔料（アルミニウム分） 3.0 g

油性クリヤー塗料の組成

アクリル樹脂（三井東圧社製 アルマテックス 110） 140.0 g

メラミン樹脂（三井東圧社製 ユーバン 20SE60） 50.0 g

ソルベッソ 100 60.0 g

塗装方法

米国 SPRAYMATION社製自動エアー塗装パネル作製装置 310741 型に、岩田塗装機工業社製SA-71スプレーガンを使用して、予め一次防錆塗料を電着塗装してある鋼板に、上記組成の各塗料を順次塗装して試験片を作製した。塗装方法は、先ず最初に水性メタリックベース塗料を乾燥膜厚13μmとなるよう塗装し、一度90℃のエアーオープン中で10分間予備乾燥を行い、その上に油

性クリヤー塗料を乾燥膜厚40μmとなるよう塗布した後、140℃のエアーオープン中で30分間硬化させたものを試験片とした（2C1B法）。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】塗料安定性

水性メタリックベース塗料80gをフラスコに採取し、50℃に調整した湯煎器内で7日まで水素ガス累積発生量を観察した。ガス発生量が少ないほど塗料安定性がよいことを示す。ただし、比較例2および比較例3では1日後に観察した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】塗膜物性

メタリック塗膜の耐湿性促進テストとして、50℃、9*

*8%以上で10日前後の色調、密着性の変化を測定した。関西ペイント社製測色機 アルコーブ LMR-100型を用いてメタリック塗膜の色調（金属光沢IV値）を評価した。IV値は、比較例2のブランクに比して高目に安定していることが望ましい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【表2】

表 2

	塗料安定性 ガス量 (ml)	塗膜物性			
		前		後	
		IV	密着性	IV	密着性
実施例 1	3.0	202	5B	205	4B
実施例 2	2.0	195	5B	196	4B
実施例 3	0.5	197	5B	198	5B
実施例 4	0.0	185	5B	185	5B
実施例 5	0.5	195	5B	195	5B
実施例 6	0.0	187	5B	186	5B
実施例 7	0.5	198	5B	199	5B
実施例 8	0.5	198	5B	198	4B
実施例 9	0.5	190	5B	192	4B
実施例 10	0.5	195	5B	195	4B
比較例 1	1.0	193	4B	195	3B
比較例 2	>20	305	5B	282	5B
比較例 3	>20	197	5B	173	4B

第一次処理のみを施した実施例1、2では、耐湿性促進テスト前後共に塗膜の色調が著しく良好であり、更に第二次処理も施した実施例3～10では、いずれもガス量が非常に少なく、かつ耐湿性促進テスト後も良好な色調を維持していることが判明した。これに対して、比較例2（未処理）ではガス量過多のため塗料安定性に乏しく、比較例1（市販の水溶性アルミニウム顔料）ではガス量も少なく色調も良好であるが、ベース塗膜とクリアー塗膜間の密着性がやや劣り、さらに耐湿性促進テストで低下する傾向が認められた。これは僅かに残留した6価

クロム酸の影響と推定される。また、酸側で化性処理した比較例3の場合、IV値が非常に低い。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

【表3】

表 3

	A l	M o	C a	Z n	B a
実施例 1	98. 932	0. 632	0. 000	0. 000	0. 000
実施例 4	96. 433	1. 702	1. 333	0. 000	0. 000
実施例 5	97. 027	1. 712	0. 000	1. 071	0. 000
実施例 7	96. 734	0. 814	1. 625	0. 421	0. 000
実施例 8	97. 006	1. 297	0. 000	0. 000	1. 516
比較例 2	99. 765	0. 000	0. 000	0. 000	0. 000
比較例 3	99. 748	0. 056	0. 000	0. 000	0. 000

A l = 100% - 総金属 (Mo, Zn, Ca, Ba, V, Fe, Si, Cu, Ti 等) %